



中华人民共和国国家标准

GB/T 14506.23—2010
代替 GB/T 14506.23—1993

硅酸盐岩石化学分析方法 第 23 部分：铬量测定

Methods for chemical analysis of silicate rocks—
Part 23: Determination of chromium content

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 14506《硅酸盐岩石化学分析方法》由以下 30 部分组成：

- 第 1 部分：吸附水量测定；
- 第 2 部分：化合水量测定；
- 第 3 部分：二氧化硅量测定；
- 第 4 部分：三氧化二铝量测定；
- 第 5 部分：总铁量测定；
- 第 6 部分：氧化钙量测定；
- 第 7 部分：氧化镁量测定；
- 第 8 部分：二氧化钛量测定；
- 第 9 部分：五氧化二磷量测定；
- 第 10 部分：氧化锰量测定；
- 第 11 部分：氧化钾和氧化钠量测定；
- 第 12 部分：氟量测定；
- 第 13 部分：硫量测定；
- 第 14 部分：氧化亚铁量测定；
- 第 15 部分：锂量测定；
- 第 16 部分：铷量测定；
- 第 17 部分：铯量测定；
- 第 18 部分：铜量测定；
- 第 19 部分：铅量测定；
- 第 20 部分：锌量测定；
- 第 21 部分：镍和钴量测定；
- 第 22 部分：钒量测定；
- 第 23 部分：铬量测定；
- 第 24 部分：镉量测定；
- 第 25 部分：钼和钨量测定；
- 第 26 部分：钡量测定；
- 第 27 部分：镍量测定；
- 第 28 部分：16 个主次成分量测定；
- 第 29 部分：稀土等 22 个元素量测定；
- 第 30 部分：44 个元素量测定。

本部分为 GB/T 14506 的第 23 部分。

本部分代替 GB/T 14506.23—1993《硅酸盐岩石化学分析方法 铬的测定》。

本部分与 GB/T 14506.23—1993 相比主要变化如下：

- 增加了规范性引用文件；
- 增加了警示、警告内容；
- 将称取试料量和分取溶液改为列表表示。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。



GB/T 14506.23—2010

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分主要起草人：王苏明、颜茂弘。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 14506.23—1993。



硅酸盐岩石化学分析方法

第 23 部分：铬量测定

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 14506 的本部分规定了硅酸盐岩石中铬量的测定方法。

本部分适用于硅酸盐岩石中铬量的测定,也适用于土壤和水系沉积物中铬量的测定。

测定范围:二苯基碳酰二肼光度法,10 $\mu\text{g/g}$ ~2 000 $\mu\text{g/g}$ 的铬量。氨水-氯化铵- α , α -联吡啶-亚硝酸钠-亚硫酸钠底液极谱法,10 $\mu\text{g/g}$ ~150 $\mu\text{g/g}$ 的铬量。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14506 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 第 1 部分:吸附水量测定

3 二苯基碳酰二肼光度法

3.1 原理

试料用过氧化钠碱熔分解,水提取,干过滤,取部分清液,在硫酸(0.1 mol/L)介质中,六价铬与二苯基碳酰二肼生成可溶性的紫红色络合物,在分光光度计上,波长 540 nm 处测量其吸光度,计算铬量。

3.2 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

3.2.1 过氧化钠(粉状)。

3.2.2 氢氧化钠。

3.2.3 二氧化硅(光谱纯)。

3.2.4 三氧化二铁(高纯)。

3.2.5 硫酸(1+1)。警告——不当的稀释易发生危险!

3.2.6 硫酸(1+5)。警告——不当的稀释易发生危险!

3.2.7 磷酸(1+2)。

3.2.8 氨水(1+1)。

3.2.9 二苯基碳酰二肼溶液(20 g/L):称取 2 g 邻苯二钾酸酐,置于 150 mL 烧杯中,加 100 mL 丙酮,在水浴上温热溶解,再称取 0.200 0 g 二苯基碳酰二肼溶解于上述溶液中,将溶液转入棕色瓶中,置于阴暗处。

3.2.10 铬标准溶液:

a) 铬标准溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$):

称取 0.282 9 g 基准重铬酸钾(预先经 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h 置于干燥器中冷却至室温),置于 100 mL

- 烧杯中,加 50 mL 水溶解,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铬;
- b) 铬标准溶液(2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$):
分取 10.0 mL 铬标准溶液[3.2.10a)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 2.0 μg 铬;
- c) 铬标准溶液(0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$):
分取 50.0 mL 铬标准溶液[3.2.10b)],置于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 0.50 μg 铬。

3.2.11 无水乙醇。

3.2.12 对硝基酚溶液(3 g/L)。

3.3 仪器

3.3.1 分光光度计,全差示分光光度计。

3.3.2 天平:三级,感量 0.1 mg。

3.4 试样

3.4.1 试样粒径应小于 74 μm 。

3.4.2 试样应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 预干燥 2 h~4 h,置于干燥器中,冷却至室温。

3.4.3 对易吸水的岩石,应取空气干燥试样,在称样的同时,按 GB/T 14506.1 进行吸附水量的测定。最终以干态计算结果。

3.5 分析步骤

3.5.1 测定数量

同一试料,一般应进行双份测定,或按一定比例进行双份测定。



3.5.2 试料量

根据铬含量范围按表 1 称取试料量和分取试料溶液。

表 1 试料量与分取试料溶液

含量范围/($\mu\text{g}/\text{g}$)	试料量/g	分取试料溶液/mL	分取滤液 A/mL
<20	0.5		25.00
20~200	0.5	25.00	10.00
>200~1 000	0.2	10.00	5.00
>1 000	0.1	5.00	5.00

注:滤液 A 为 GB/T 14506.3 中(3.5.5.4)或(4.5.5.4)分离二氧化硅后的滤液。

3.5.3 空白试验

称取 0.3 g 二氧化硅(3.2.3)及 0.005 g 三氧化二铁(3.2.4),置于石墨坩埚中,随同试料进行两份空白试验。所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

3.5.4 验证试验

随同试料分析同类型的标准物质。

3.5.5 试料的分解

将试料(3.5.2)置于石墨坩埚中,加入 2 g 过氧化钠(3.2.1),混匀,加 2.5 g 氢氧化钠(3.2.2),置于已升温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中熔融 10 min,取出,冷却,置于 200 mL 烧杯中,用 50 mL 热水提取,用水洗出坩埚[若溶液呈绿色,可滴加数滴乙醇(3.2.11)],加热煮沸 10 min,除去过氧化氢。冷却,将溶液连同沉淀移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,干过滤。

注:钒对本法有干扰,当钒量小于 150 μg 时,可在显色后放置 30 min 消除影响;当钒量大于 150 μg 或钒比铬量大 10 倍时,采用沉淀分离。

3.5.6 测定

3.5.6.1 校准溶液系列的配制(A)

铬量小于 20 $\mu\text{g/g}$:取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、3.50 mL、4.00 mL 铬标准溶液[3.2.10c)], 置于一系列 50 mL 容量瓶中, 加 20 mL 空白溶液(3.5.3), 用水稀释至约 35 mL。以下按(3.5.6.3.2)分析步骤进行显色, 测量其吸光度。

3.5.6.2 校准溶液系列的配制(B)

铬量大于 20 $\mu\text{g/g}$:取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铬标准溶液[3.2.10b)], 置于一系列 50 mL 容量瓶中, 加 10 mL 空白试验溶液(3.5.3), 用水稀释至约 35 mL。以下按(3.5.6.3.3)分析步骤进行显色, 测量其吸光度。

3.5.6.3 测定

3.5.6.3.1 铬量小于 20 $\mu\text{g/g}$ 的测定

分取 20.0 mL 滤液(3.5.5)置于 50 mL 容量瓶中, 加水至 35 mL, 加 1 滴对硝基酚溶液(3.2.12), 用硫酸(3.2.6)中和并过量 2.0 mL, 加 0.5 mL 磷酸(3.2.7), 摇匀, 准确加入 1.0 mL 二苯基碳酰二肼溶液(3.2.9), 摇匀, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 min 后, 于全差示分光光度计, 微电流 $I=1$ (或 $I=2$), 用 5 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 波长 540 nm 处测量其吸光度。同时进行校准曲线(A)的分光光度测定。

3.5.6.3.2 铬量大于 20 $\mu\text{g/g}$ 的测定

分取 10.0 mL 或 5.00 mL 滤液(3.5.5)置于 50 mL 容量瓶中[不足 10 mL 用空白试验溶液(3.5.3)补足], 用水稀释至约 35 mL。以下按(3.5.6.3.1)分析步骤显色, 在分光光度计上, 用 2 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 测量其吸光度。同时进行校准曲线(A)的分光光度测定。

3.5.6.3.3 钒量大于 150 $\mu\text{g/g}$ 的测定

按(3.5.5)进行称样, 熔融, 提取, 煮沸并保持溶液的体积约 60 mL, 滴加硫酸(3.2.5)至 pH3~pH4, 再滴加氨水(3.2.8)至 pH7~pH9(pH 试纸检查), 溶液冷却至室温, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 干过滤。以下按(3.5.6.3.1)或(3.5.6.3.2)分析步骤进行显色, 测量其吸光度。同时进行校准曲线(B)的分光光度测定。

3.5.6.4 校准曲线绘制

以铬量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应的铬量。

3.6 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{Cr})$ 计, 数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示, 按式(1)计算铬量:

$$w(\text{Cr}) = \frac{(m_1 - m_0)V}{mV_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得试料溶液的铬量, 单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上查得试料空白溶液的铬量, 单位为微克(μg);

V_1 ——分取试料溶液体积, 单位为毫升(mL);

V ——试料溶液总体积, 单位为毫升(mL);

m ——试料量, 单位为克(g)。

分析结果以 $x.x \mu\text{g/g}$ 、 $xx.x \mu\text{g/g}$ 、 $xxx \mu\text{g/g}$ 表示。

3.7 精密度

二苯基碳酰二肼分光光度法测定硅酸盐岩石中铬量结果的精密度见表 2。

表 2 精密度

单位为微克每克

成 分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Cr	10.0~140	$r=0.466m^{0.67}$	$R=4.482+0.165m$
注：本精密度数据是由 7 个实验室对 9 个水平的试料进行实验确定的。			

4 氨水-氯化铵- α,α' 联吡啶-亚硝酸钠-亚硫酸钠底液极谱法

4.1 原理

铬在氨水-氯化铵缓冲溶液中(pH9~pH10),当存在 6×10^{-5} mol/L α,α' 联吡啶溶液和 0.2 mol/L 亚硝酸钠溶液时,产生灵敏的吸附催化电流。加入一定量亚硫酸钠时,虽然使铬的峰高有所降低,但使波形对称。加入少量聚乙烯醇,则波形稳定,重现性更好。在混合底液中,在示波极谱仪上,铬的峰电位约为-1.44 V(对饱和甘汞电极),峰高与铬浓度呈线性关系,计算铬量。

4.2 试剂

4.2.1 过氧化钠。

4.2.2 无水乙醇。

4.2.3 盐酸(1+1),优级纯。

4.2.4 氟化钾溶液(20 g/L),贮于塑料瓶中。

4.2.5 聚乙烯醇溶液(0.1 g/L),用热水溶解。

4.2.6 氨水[$c(\text{NH}_4\text{OH})=2.0$ mol/L]-氯化铵[$c(\text{NH}_4\text{Cl})=1$ mol/L]-亚硝酸钠[$c(\text{NaNO}_2)=1$ mol/L]- α,α' 联吡啶[$c(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})=3\times 10^{-4}$ mol/L]-亚硫酸钠[$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=100$ g/L]混合底液:称取 34.5 g 亚硝酸钠、26.8 g 氯化铵,50 g 无水亚硫酸钠,置于 400 mL 烧杯中,加入 300 mL 水,溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,加入 70 mL 氨水($\rho 0.884$ g/mL)及 25 mL α,α' 联吡啶溶液(6.0×10^{-3} mol/L),用水稀释至刻度,摇匀,用时现配。

4.2.7 铬标准溶液:

- a) 铬标准溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$):
称取 0.373 5 g 预先经 160 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h 并已于干燥器中冷却的优级纯铬酸钾,置于 150 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铬;
- b) 铬标准溶液(5.0 $\mu\text{g/mL}$):
分取 25.0 mL 铬标准溶液[4.2.7a)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 5.0 μg 铬;
- c) 铬标准溶液(0.50 $\mu\text{g/mL}$):
分取 20.0 mL 铬标准溶液[4.2.7b)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 0.20 μg 铬。

4.2.8 酚酞乙醇溶液(5 g/L):称取 0.5 g 酚酞溶解于 100 mL 无水乙醇(4.2.2)中。

4.3 仪器

警告——汞污染环境,极谱仪仪器使用应在有良好通风条件且经活性炭吸附处理的设施中进行操作,并达到国家规定的排放标准。

4.3.1 示波极谱仪,参比电极:饱和甘汞电极。

4.3.2 天平:三级,感量 0.1 mg。

4.4 试样

4.4.1 试样粒径应小于 74 μm 。

4.4.2 试样应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 预干燥 2 h~4 h,置于干燥器中,冷却至室温。

4.4.3 对易吸水的岩石,应取空气干燥试样,在称样的同时按 GB/T 14506.1 进行吸附水量的测定,最

终以干态计算结果。

4.5 分析步骤

4.5.1 测定数量

同一试料,一般应进行双份测定,或按一定比例进行双份测定。

4.5.2 试料量

称取 0.5 g 试料,精确至 0.1 mg。

注:铬含量大于 60 $\mu\text{g/g}$ 时,称取 0.2 g 试料。

4.5.3 空白试验

随同试料进行两份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

4.5.4 验证试验

随同试料分析同类型的标准物质。

4.5.5 测定

4.5.5.1 试料的分解

将试料(4.5.2)置于石墨坩埚中,加入 3 g 过氧化钠(4.2.1),搅匀,再覆盖约 1 g 过氧化钠(4.2.1),加盖,放入高温炉中,升温至 700 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,取出,稍冷却。

4.5.5.2 定容

将坩埚及盖置于 200 mL 烧杯中,加入 70 mL 沸水及 0.5 mL 无水乙醇(4.2.2),盖上表面皿,立即置于小电炉上煮沸后再移置于高温电热板上,保持沸腾状态约 10 min 以赶尽过氧化氢(注意:防止飞溅),取下,用水吹洗表面皿,并洗出坩埚及盖,冷却后,用水移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。放置澄清。

注:试料用碱熔分解,水提取,许多金属元素如铁、钛、铜、镍、钴等生成沉淀而与铬分离。

4.5.5.3 分取溶液

分取 2.0 mL 或 5.0 mL 上层清液(或干过滤的滤液),置于 25 mL 容量瓶中,加入 1 mL 氟化钾溶液(4.2.4)及 1 滴酚酞指示剂(4.2.8),用盐酸(4.2.3)中和至红色消失,加水至 15 mL 左右,冷却,加入 5 mL 混合底液(4.2.6)和 1 mL 聚乙烯醇溶液(4.2.5),用水稀释至刻度,摇匀。放置半小时。

注:底液中各组成的浓度(包括由中和生成的氯化钠)不同程度影响铬的峰高,配制成混合底液后一次加入,能使操作误差降至最小。

4.5.5.4 校准溶液系列的配制

取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 铬标准溶液[4.2.7c)],置于一系列 25 mL 容量瓶中,加入 2.0 mL 或 5.0 mL[(4.5.5.3)分取体积相一致]空白试验溶液(4.5.3)。

4.5.5.5 极谱测定

将部分溶液倾入电解池中,在示波极谱仪上,起始电位为一 1.20 V,用导数部分进行测定。同时进行校准溶液系列的极谱测定。

4.6 校准曲线绘制

以铬量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应的铬量。

4.7 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{Cr})$ 计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(2)计算铬量:

$$w(\text{Cr}) = \frac{m_1 V}{m V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得试料溶液的铬量,单位为微克(μg);

V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL);

V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g)。

注: 由于标准系列中已加入与试料量相当的试料空白溶液,计算结果时不再减相应的空白。

分析结果以 $x.x \mu\text{g/g}$ 、 $xx.x \mu\text{g/g}$ 、 $xxx \mu\text{g/g}$ 表示。

4.8 精密度

氨水-氯化铵- α,α' 联吡啶-亚硝酸钠-亚硫酸钠底液极谱法测定硅酸盐岩石中铬量结果的精密度见表 3。

表 3 精密度 单位为微克每克

成 分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Cr	10.0~137	$r=0.488m^{0.80}$	$R=3.632+0.206m$
注: 本精密度数据是由 6 个实验室对 9 个水平的试料进行实验确定的。			



参 考 文 献

- [1] GB/T 14506.3 硅酸盐岩石化学分析方法 二氧化硅量测定
-



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
硅酸盐岩石化学分析方法
第 23 部分:铬量测定
GB/T 14506.23—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

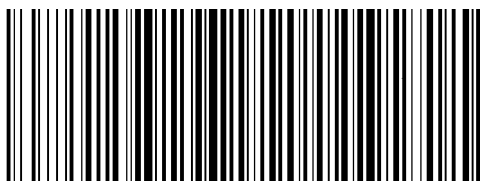
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号:155066·1-40967

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 14506.23—2010